

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN

AN 1973-50298U [35] WPINDEX

TI Is encapsulated and only liberated when the dentifrice is used - is
encapsulated and only liberated withen the dentifrice is used.-

DC A96 D21

PA (COLG) COLGATE-PALMOLIVE CO

CYC 11

PI BE 796387 A (197335)*

DE 2311042 A (197340)

NL 7303603 A (197340)

FR 2175780 A (197352)

JP 49000453 A 19740105 (197411) <--

ZA 7300946 A 19740809 (197447)

GB 1383281 A 19750212 (197507)

AT 7302196 A 19760115 (197607)

CH 581468 A 19761115 (197652)

CA 1027482 A 19780307 (197812)

PT 59423 A 19790215 (197910)

PRAI US 1972-235038 19720315; US 1975-583380 19750603;

US 1976-647693 19760109

IC A61K007-16

AB BE 796387 A UPAB: 19930831

The dentifrice contains a minor proportion of an aromatising agent encapsulated in a shell or coating, or covered with a shell or coating, through which the agent does not penetrate during storage of the dentifrice, but which is ruptured when the dentifrice is used, liberating the aromatising agent. Pref. the dentifrice comprises 20-90% of a carrier, 5-75% of a polishing agent and 0.5-10% of the encapsulated aromatising agent, 10-99% of which comprises the encapsulating material, and the capsules being 1 mu - 2mm in dia. Aromatising agents are e.g. essential oils such as spearmint, peppermint, etc., and suitable encapsulating materials synthetic organic polymers, e.g. PVC, polyethylene. The intensity of the flavouring action is enhanced.

FS CPI

FA AB

MC CPI: A12-V01; A12-V04; A12-W05; D08-B08



国 名 アメリカ合衆国
出 願 日 1972年3月15日
出 願 番 号 第235038号

① 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 49-453
④公開日 昭49.(1974) 1. 5
②特願昭 48-29566
②出願日 昭48.(1973) 3. 15
審査請求 未請求 (全15頁)

庁内整理番号 ⑤日本分類

4563 44 31 D1

特 許 願 (特許法第38条ただし書
の規定による特許出願)
昭和48年 3月15日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 発 明 の 名 称

香料入り歯磨およびその製法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の概 2

3. 発 明 者

住 所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 10022,
ニューヨーク市サットン・プレイス・サウス 36番
氏 名 ジョン・エドワード・グリム・サード

4. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 10022,
ニューヨーク市パーク・アベニュー 308番
名 称 コルゲート・パースナル・カンパニー
代表者 シドニー・エス・コガン
国 籍 アメリカ合衆国



5. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町三丁目2番1号
新大手町ビル206号室
電 話 東京(270) 6641番(大代表)
氏 名 (2770) 弁理士 湯 淺 恭 三
(外 1 名)

48 029566

方 式 ()

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

香料入り歯磨およびその製法

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

(1) 歯磨の小量部としてカプセル入り香料を含む歯磨において、該歯磨がカプセル充填された、すなわち外皮もしくは被覆でおおわれた付香材料からなり、該付香材料は該歯磨の貯蔵中は実質上該外皮もしくは被覆を浸出せず、かつ該歯磨の使用中に該外皮もしくは該被覆が破れ香料を放出させる歯磨。

(2) カプセルが破裂しない温度、粘度および混合条件下で歯磨成分とカプセル入り香料を混合し該混合の完了後に歯磨粘度を増加させることからなる、小量部のカプセル入り香料を含む歯磨の製

造方法。

3. [発 明 の 詳 細 な 説 明]

この発明は香料入り歯磨に関し、付香材料が、該歯磨の製造および貯蔵中は該歯磨の他の成分の少なくとも幾つかから実質上分断して維持され、かつ該歯磨の正常な使用中に該歯磨中に香料を放出するようカプセル充填されている歯磨に関する。この発明は又、付香材料とともに他の歯磨成分をカプセル充填すること、および上記歯磨を製造する方法に関する。

歯磨は通常光沢剤、および界面活性剤などの洗浄剤から構成されている。これら歯磨で歯をこする時、該歯磨は歯の間のすき間にたまった食物を除きやすくし、また歯の表面および歯に附着した蛋白質物質である歯ぐきを清浄にする。歯磨粉は

優れた清浄剤ではあるが、ねり歯磨またはデンタルクリームほどには人々に受け入れられていない。ねり歯磨およびデンタルクリームは、柔軟な、ないしは弾力性チューブ、または加圧容器（例えばエアゾル用容器）のいずれから取り出されるときでも人々に最つとも広く愛用されてきた。これらねり歯磨ないしはクリームは通常、光沢剤、賦形剤、界面活性剤その他の洗浄剤、ゲル化剤、および他の添加物、例えば香料、着色料、殺菌薬、歯強化剤（例えばフッ化物またはフッ素化合物）、および防腐剤ないしは安定剤を含む。

ねり歯磨またはクリームは水性または実質上非水性系に基づき処方できる。ねり歯磨の場合は普通そのほとんどがこまかに分割された固体光沢剤、界面活性剤およびゲル化剤であり、非水性賦形剤、

この発明以前にはカプセル入り香料を含む歯磨は知られておらず、またこれの特別の利点も認められていなかった。

見た目に澄明なゲル歯磨の場合、付香材料をカプセル入りにすれば該材料を着色することもでき、歯磨にカプセル入りの形で含有される時にさらに安定かつ新鮮な風味を与える広範囲の香料の使用を可能にする事に加え、特色ある外観を製品に与える。香料入りカプセルはブラッシング作用、または歯と歯の間ないしは舌とうわあごの間で碎かれ、歯磨の使用中に香料が放出され、付香材料全てを歯磨全体に均一に分散されている時に得られる風味よりも使用者に十分好まれる香りを爆発的に発生させる。したがって、香料が歯磨中カプセル充填されている時はより少量の付香材料を使用

特開 昭49-453 (2)
例えばグリセロール、ソルビトールを若干含んで

おり、不透明であるが、クリームの場合は澄明なゲルとなることがあり、見た目には澄明な粒子状固体光沢剤を少量部として含み、その大量部は非水性賦形剤、界面活性剤およびゲル化剤であり、時には少量部の水が存在する。ねり歯磨に気泡を混入することにより、ねり歯磨の特性（それが澄明なゲルであることも含めて）を変えることができ、製品の密度および粘度を変え、新規で魅力的な外観を持つ澄明なゲルを作ることができることが提案されている。

様々な材料をカプセル入りにすることは最近利用されており、多くの場合マイクロカプセル充填が成功的に実施されてきた。例えばカーボン紙およびカプセル入り接着剤が作られている。しかし、

すればよい。爆発的に発生する香りが出現したかしないかにより、歯の清浄が終つたと思われる時間を示すことができる。これは特に子供の歯をブラッシングする時間を定め、ブラッシングが十分であることを確かめるのに役立つ。フッ化物、抗生物質、殺菌薬および着色料は歯磨組成物全体に分散した時はそれほど安定ではないが、これらをカプセル入りの形で安定に使用でき、該カプセルがブラッシング中に碎ける時活性な形で放出される。特別なカラー効果は染料または水分散性顔料がこのように放出される時得られ、カラー変化は様々な壁の厚さまたはサイズを持つたカプセルが引き続いて碎される時に得られる。貯蔵中に少量部の着色剤がカプセルの壁を浸出するならば、まだらなまたは斑点入り着色効果が歯磨に表われる。

もちろんカプセルの壁の厚さおよびサイズを調節することにより、一種または様々な香りおよび色を歯磨の使用中に爆發的に、均一に発生させることができる。これらの利点の全てはほとんど余分の消費なしで得られ、例えば付香材料その他の材料はカプセル入りとする時ははるかに安定なのでより少ない量を用いて同等の効果を得られ十分節約できる。

この発明にしたがい、この発明の歯磨は少量部のカプセル入り付香材料を含んでおり、該カプセルは該歯磨組成物の少量部を占め、カプセル入りの、すなわち外皮もしくは皮膜によりおおわれた付香材料を含有しており、歯磨の貯蔵中は好ましくは付香材料が該外皮または該皮膜物を実質上浸出することはないが、歯磨の使用中に該外皮また

はこの最も好ましい具体例について記述する。しかし、当業者にとっては上記教示をここに記述されているねり歯磨以外の他の形の歯磨調製物にいかに応用するかは明らかであろう。したがってカプセル入り香料を濃稠液体歯磨に懸垂させることができ、また細かに分割した歯磨粉全体に物理法則に従って分布できる。同様に、この明細書に記述されている製造方法をこれら他の製品の製造に適用できる。

カプセル入り香料は固体もしくは液体付香剤の形で使用される。これら付香剤の大部分は精油であるが、香料としては当業界で知られている様々な付香性アルデヒド、エステル、アルコール等を含み、時により高級脂肪酸化合物が使用される。精油の実例としてはスベアミント油、ペパーミ

特開 昭49-453(3)
は該皮膜が砕かれ香料が放出される。この発明をさらに限定すると、この発明は一定割合の賦形剤、充沢剤、ゲル化剤、界面活性剤、または合成有機ないしはソーブ洗浄剤、および粒子状の小さな粒子サイズのカプセル入り付香材料を含むねり歯磨、クリームまたはゲルに関する。この発明はまた他の歯磨成分との混合中につぶれたり、破れたりしないようカプセルが保護されている歯磨の製造方法に関する。

カプセル入り付香材料は歯磨粉、歯用錠剤(dental pastilles)、口洗料、液体歯磨、および他の口と歯の清浄用調製物で用いる事もできるが、この発明の最も好ましい具体例では加圧または柔軟な容器またはチューブから押し出すことのできるねり歯磨またはデンタルクリームなので、この発明

ト油、冬緑油、サツサfras油、チヨウジ油、セージ油、ユーカリ油、マヨラナ油、ケイヒ油、レモンライム油、グレープフルーツ油およびオレンジ油がある。またメントール、カルボン、アネトールなどの化学薬品も有用である。これらのうちもつとも一般に用いられるのはペパーミント油、スベアミント油、ユーカリ油、アネトール、メントールおよびカルボンである。場合によつては芳香性溶媒、例えばクロロホルムおよびクロロホルム代用品(mock chloroforms)を使用できる。これら付香材料は液体として使用されるが、澱粉、炭酸カルシウム、パラフィン、木ろう、脂肪、高級脂肪酸などの粒子状担体材料と混合して固化できる。バニリン、セージ、クエン酸またはかんぞうなどの固体香料の場合は所望により液状に転化で

き、該香料を溶媒に溶かすか、該香料を乳化（通常合成または天然乳化剤の助けにより）させる。粒子固体香料を使うか液体香料を使うか、またこれら香料を粒子固体に転化するか液状にするかはしばしば香料およびそれと共に存在する他の材料に望む特性に左右される。したがって、カプセル中での化学的相互作用を避けねばならない場合は固体香料を利用することが望ましく、反応が起こりそうもないか避けられる場合およびカプセルが砕れた時す早く感知できる強い香りが爆発的に発生することが望ましい場合は液体香料が好んで使用される。もちろん液体香料を使用する場合でも該液体の濃度はゲル化剤または濃縮化剤を利用して、通常含有香料が10%未満、好ましくは1〜10%になるよう調整できる。同様に固体粒子の

メタクリル酸類、ナイロン類、ポリウレタン類、シリコン類、ABS樹脂類、ポリエステル類およびポリエーテル類がある。これら材料およびそれらの等価物はありきたりの合成有機プラスチック便覧に詳細に記載されている。例えば、「Modern Plastics, Encyclopedia Volume, Vol. 47, No. 10A (1970~1971), 768~787頁」を参照されたい。合成有機重合体に加え、他の水不溶性フィルム形成材料、例えばラバー、セラック、硬化または変性ゼラチン、有機ガムおよび他の樹脂類を用いることができる。上記樹脂類について主として考慮することは、カプセル充填またはマイクロカプセル充填法の使用により、それらが付香材料をかこむ薄い被覆に形成されねばならないことである。カプセル充填法は当業界で公知で

特開 昭49-453(4)
サイズも変えることができる。一般的に固体香料

は0.1〜1,000 cp, 好ましくは約0.5〜10 cpの粘度を持ち、粒子サイズは直径0.1ミクロン〜1mm, 好ましくは1〜100ミクロンである。

カプセルを、水を含む環境に貯蔵する時は、通常カプセル形成用材料は実質上水不溶性のフィルム形成化合物であり、好ましくは合成有機重合体プラスチックである。これら化合物のうちでは、中空の薄壁球に作ることができるような良好な引張り強度を持つ重合体プラスチックを利用することが好ましい。これら重合体としては、フェノールホルムアルデヒド類（一般的にフェノール対ホルムアルデヒドの比は1:1である）、塩化ビニル、ポリエチレン類、ポリプロピレン類、塩素化ポリ塩化ビニル類、ポリ塩化ビニリデン類、ポリ

あり、またこの発明の特殊部分ではないので、この明細書では詳細には述べない。しかしこれらの方法の説明のために、「マイクロカプセル充填法、その応用と問題点」という題で「the Journal of the Society of Cosmetic Chemists, Vol. 21, 85~98頁(1970年2月4日)」に H. Naek により記述された記事に言及する。この記事には様々なカプセル充填方法が記載されておりそれらのうち水相分離、界面重合、ムチーオリフィス (multi-orifice) 回転シリンダー、流動床噴霧被覆、流動床におけるメルト プリリング (melt prilling)、噴霧乾燥散布交換および多分散法が代表例である。特にカプセルが、この明細書に記載されている範囲の比較的大きなサイズに属する時は当業界で知られている様々な他の被

方法もまた利用できる。どの方法を用いるかは通常使用する付香性化合物のタイプおよびそれらの物理的状态により決定される。例えば、通常液体である化合物を用いる時は、使用するカプセル充填方法は、用いる化合物が固体または多数の固相粒子である時使用される方法とは通常異なる。またもし厚い被覆を作ろうとするならば、薄いまたは部分被覆の場合とは違った方法が適用される。場合によつてはカプセルの第一被覆の周りに第二のフィルムが形成され、カプセルを強化するか逆に悪影響を与える。上記記事を読めばどの方法を用いるべきか明らかになる。該記事に記載された方法に加え、特許文献に記載されている他のカプセル充填方法も有用であり、それらのうちソビエト特許第24899号とドイツ特許出願第126

の化合物が評価できるほどないしは実質上溶解せず、また溶解、軟化、劣悪化しなければ有用なカプセル形成材料のいくつかが溶解し、軟化しまたは劣悪化する、本質的な有機媒質のような非水性媒質である時は、もつと親水性のカプセル形成用材料、例えば澱粉、水溶性ガム、カルボキシメチルセルローズナトリウム、ポリビニルアルコール、また無機ないしは有機塩でさえも利用できる。これら材料は、本質的に水不溶性かつ油不溶性のカプセル形成材料に適用できる方法に類似した方法で処理されるだろう。場合によつてはカプセルの中の付香材料その他の物質、およびカプセルの外の媒質にも、わずかにまたは十分溶解する材料を利用することが望ましいだろう。この利用により変化のある着色ないしは付香効果を示す製品が得

特開 昭49-453(5)
8.3/6号が代表例である。望ましい水不溶性、カプセル形成用樹脂材料のかわりに、カプセル壁材料として動物性ろう、木ろう、鉱ろう、合成ろう、脂肪、ガムその他の被覆を使用できる。これらを構成する化合物としては水素添加獣脂、水素添加高級脂肪酸（例えば獣脂の脂肪酸の水素添加物、ステアリン酸）、ロジン、パラフィンろう（例えば石油炭化水素から誘導されるもの）、カルナウバろう、モントン（Monton）ろう およびポリオキシエチレンろう（例えばポラワックス Polawaxes として販売されているもの）がある。高級脂肪酸モノ、ジ、トリグリセリド、および高級脂肪族アルコールの高級脂肪酸エステルもまた使用される。

カプセルが分散している媒質が、通常は水溶性

られ、望ましいであろう。しかし、カプセル形成材料は、付香組成物と歯磨の残りの成分の両方に完全でないしは実質上不溶性であることが通常は望ましいであろう。マイクロサイズのカプセルの他に、様々なグロスサイズを持つカプセルが利用されているが、この発明の目的にとつては否、歯または口の部分によつて1つ/1つ感知できるほどカプセルサイズが大きくないことが一般にもつとも望ましいだろう。通常、カプセルは1ミクロンから2mmの範囲の、好ましくは50ミクロンから1mmの範囲の直径ないしは直径に相当する径を持つ実質上球のまたは両端が丸い円柱の形であろう。特定の適用に対して特に望ましい範囲は500から800ミクロンである。カプセルの壁の厚さは0.1ミクロンから1mmであるが、通常は1から

100ミクロンの範囲である。場合によつては、カプセル入り香料はカプセル形成材料によつて完全かつ規則的に包囲されているというよりはむしろ不規則におおわれており、時によつてはわずかではあるが不完全におおわれる場合もある。さらに、球形がカプセルの最つとも普通の形ではあるが、他の形もまた利用できる。

カプセル中付香剤とともに様々な賦形剤、例えば歯から菌苔を除きやすくし、かつ歯の間にたまった蛋白質物質の分解を容易にする酵素；歯強化剤、例えばフッ化すず(Ⅱ)、モノフルオロリン酸ナトリウム、モノフルオロリン酸カリウム、フッ化カルシウム；殺菌薬、例えばヨウ素化非イオン性界面活性材料、ヨウ素化脂肪、ヨウ素化高級脂肪酸、エステルおよびモノグリセリド、テトラプロ

を助ける程度のものであるからである。それでももしかかる密度調整が望ましいと思えるならば（例えば付香カプセルが比較的希薄な液体媒質中に浮遊している時）、賦形剤を選択し密度を調整して媒質中にカプセルを最良に懸垂できる。場合によつては少量部の空気または他のガスをカプセル中に存在させるか、カプセル上に吸収させて最良の懸垂効果を得るのに適当な密度を維持できる。

菌液中に存在する界面活性剤、洗浄剤または石けんは時によつてはカチオンないしは両性であつてもよいが、普通はアニオンまたは非イオンであろう。これらのうちアニオンが最つとも好ましい。アニオン洗浄剤ないしは界面活性剤もまた普通起泡剤として役立つ。これらには以下のものがある。

ラウリル硫酸ナトリウム；直鎖ドデシルベンゼ

特開 昭49-453 (6)
ムサリチルアニリド、ヘキサクロロフェン；菌の上に菌苔が形成するのを阻止するための抗酵素化合物；および、通例のF. D. & C. イエロー、レッド、ブルー、グリーンなどの色素およびそれらの混合物、そして水分散性顔料、例えばフタロシアニンを含めた着色剤；が存在してもよい。もちろんこれら材料の混合物を用いることもでき、例えば付香剤、担体等の混合物を用いることができる。場合によつては次に記述するタイプの乳化剤または界面活性剤もまたカプセル充填した材料とともに存在できる。一般にマイクロカプセル入りの付香剤その他の材料の密度を調整し、それらが菌液中に十分分散した形に維持する必要はないだろう。なぜなら菌液が容器から出される時を除けば菌液の粘度または稠度は通常十分カプセルの動き

ンスルホン酸ナトリウムのような高級アルキルアリールスルホン酸塩； $C_{12} \sim C_{21}$ の高級オレフィンスルホン酸ナトリウムのような高級オレフィンスルホン酸塩；高級アルキルカリウムスルホ酢酸塩；スルホン酸1,2-ジオキシプロパンの高級脂肪酸エステル、マグネシウム塩；脂肪族アシル基が $C_{12} \sim C_{16}$ であるような低級脂肪族アミノカルボン酸アルカリ金属塩の実質上飽和した高級脂肪族アシルアミド；高級アルキルポリ(10~100)アルコキシ硫酸ナトリウム；ココナツ油および獣脂の高級脂肪酸ナトリウムおよびカリウム石けん等。最つとも頻繁に使用される洗浄剤は硫酸塩またはスルホン化合物であり、イオウ含有反応生成物として知られている。使用できる有用なアニオンアミド例はN-ラウロイルサルコシン、

およびN-ラウロイル-N-ミリストイルとN-パルミトイルザルコシンのナトリウム、カリウム、エタノールアミン塩である。上記記述において、^{*} 高級^{*}は $C_{12} \sim C_{22}$ 原子の鎖の長さをさし、好ましくは $C_{12} \sim C_{18}$ 、最つとも好ましくは $C_{12} \sim C_{16}$ である。^{*} 低級^{*}は $C_2 \sim C_4$ 、好ましくは $C_2 \sim C_3$ 、最つとも好ましくは C_2 をさす。上記化合物についての別の記載はテキスト「Surface Active Agents, Vol. II (1958)」(Schwartz, Perry および Berch 著)にある。非イオン洗浄剤には酸化低級アルキレン、例えば酸化エチレンの鎖を含有するものがあり、10~100モルないしそれ以上の酸化低級アルキレンが存在する。これら物質には酸化エチレン、酸化プロピレンおよびプロピレングリコールのブロック共重合体(プ

ルロニクス Pluronics として販売されている)；

アルキルフエニルポリエトキシエタノール(Igepalとして販売されている)；酸化エチレンと酸化プロピレンの共重合体の混合物(Uconsとして販売されている)；および脂肪族アルコールまたは脂肪族、とポリ酸化エチレンから誘導される様々な他のよく知られている非イオン物質がある。両性洗浄剤およびカチオン洗浄剤には^{*} Miranols^{*} (例えば Miranol C_{2M})のような4級イミダゾール誘導体、およびカチオン殺菌洗浄剤、例えば塩化ジイソブチルフエノキシエトキシエチルジメチルベンジルアンモニウム、塩化ベンジルジメチルステアリルアンモニウム、窒素に高級脂肪族アルキル基および2個のポリオキシエチレン基のついた第三アミンがある。もちろん当業者が上記テキ

ストを読めばこれら組成物中に使用できる様々な他の適当な界面活性洗浄剤および起泡成分は明らかになるだろう。これらの混合物を使用して特性を調整して最つとも望ましい効果を得ることができる。しかし、該混合物を作る時はアニオン洗浄剤とカチオン洗浄剤を一緒に使うことは一般に避けた方がよい。

洗浄剤はたいがいの場合、固形の0.5~5%を占め、場合によつてはこれよりわずかに大量部の洗浄剤を使用できる。しかしまれに10%を超えることもあるだろう。この発明の好ましい具体例においては洗浄剤含量は約1~3%に減少される。利用される最つとも好ましい洗浄剤はラウリル硫酸ナトリウム、硫酸ミリスチル、またはパルミチル、N-ラウロイルザルコシンナトリウム、またはミリストイル・パルミトイル化合物である。高度に好ましい処方物

はこれらのうち2つの異なるタイプの洗浄剤の混合物を用いている処方物である。非イオン洗浄剤を利用する時は、それらは通常製品の0.1~3%を占め、好ましくは0.5~2%である。両性およびカチオン洗浄剤は通常2%未満の割合で存在しうるが、好ましくは1%未満であり、一般には0.1%を超える。

光沢剤は、140メッシュスクリーン(アメリカ標準ふるいシリーズ)を通過する粒子サイズを持つた通常細かに砕いた水不溶性粉末材料である。好ましくは粒子サイズは1~40ミクロン、最つとも好ましくは2~20ミクロンであり、粒子サイズ分布は上記範囲において正常である。

固形の製造に有用な光沢剤としてはリン酸二カルシウム、リン酸三カルシウム、不溶性メタリン

酸ナトリウム、結晶シリカ、コロイドシリカ、複合アルミノケイ酸塩、水酸化アルミニウム（三含水アルミナを含む）、リン酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ピロリン酸カルシウム、酸化アルミナ、ケイ酸アルミナ、およびシリカキセロゲルが挙げられる。上記非イオン光沢剤の多くの場合、対応するアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩をそれぞれ使用できる。光沢剤の上記表、およびこの明細書で与えられている歯磨組成物の他の成分の表は完全なものではなく、それ故、これらのタイプの他の材料については標準便覧、例えば Interscience Publishers, Inc. により発行された *Cosmetics: Science and Technology* (Sagarin 著) 第2刷 (1963) を参照されたい。上に述べた光沢剤のほとんどは不透明歯磨の製造

該成分の好ましい割合はそれぞれ40~60%、10~30%である。不透明製品に用いる光沢剤の場合、最つとも好ましい組成物は含水リン酸二カルシウムおよび無水リン酸二カルシウムであり、後者は全リン酸二カルシウム含量の約5~20%で存在する。透明ないしは半透明デンタルゲルについては、アルミノケイ酸塩ナトリウム錯化合物またはシリカキセロゲルが別々に通常使用される。しかし望ましい光沢特性が調節できる製品においては両者の混合物により特別な利益が得られる。この発明により利用される光沢剤は通常水不溶性無機金属酸化物、水酸化物、塩、水和物であるが水不溶性有機化合物もまた、通常全光沢剤のほんの少量部ではあるが、それらのかわりに使用できることは明らかだろう。例えばポリアクリルアミ

特開 昭49-453(8)
に最つとも有用であるが、物によつては、例えば

コロイドシリカ、特にシリカキセロゲル、および錯化合物アルミノケイ酸ナトリウムは透明な歯磨の製造に利用できる。なぜならそれらの屈折率は適当な賦形剤中の歯磨成分の残りの屈折率にほぼ等しいからである。

最終歯磨製品中の光沢剤の含量は変えることができ、不透明な歯磨の場合は半透明ないしは透明なデンタルゲルの場合より一般に大きい。例えば市販品として許容される不透明形を保持した、押し出すことのできるデンタルクリーム製造では普通20~75%の光沢剤、例えばリン酸二カルシウムが存在するが、透明なデンタルゲル（形を保持し、押し出すことができる）の製造では光沢剤の含量は典型的には5~40%である。

ド、ポリメタクリル酸メチル、ポリエステルおよびナイロンを使用できる。

水不溶性光沢剤の大部分はよく知られた化合物である。錯化合物アルミノケイ酸塩は $A-O-Si$ 結合を持つ内部結合したシリカとアルミナを含有すると思われるが、Tamele により「Discussions of the Faraday Society」No. 8 (1950) に発表された「Chemistry of the Surface and the Activity of Aluminum-Silica Cracking Catalysts」(270~279頁、特273頁の第1図曲線3)に、および Milliken 等により同上雑誌に「The Chemical Characteristics and Structure of Cracking Catalysts」(279~290頁、特に284~285頁の文章)という表題で発表された記事に記載されている。使用するコロイドシリカはシリカキセロゲル

である。典型的にはそれらは約20%までの水を含み、1.44~1.47の屈折率と約0.07~0.12 g/cm³の粗バルク密度を持ち、粒子サイズは1~20ミクロンである。適当なキセロゲルは登録商標シロイド (Sylold) 63および74として市販されている。

この発明の歯磨を作るために使用するゲル化剤は当業界で知られており、天然および合成ガムおよびガム状物質、例えばアルカリ金属カルボキシメチルセルロース、オキシエチルカルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、アイリッシュモス、ガムトラガカント、オキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、澱粉、澱粉グリコレート、ポリビニルアルコール、アルギン酸塩、カロブベーンガム、および親水性コロイド

トールとゲルを構成する。通常該ゲルは少なくとも幾らかの水の存在で形成される。

この発明の歯磨に使用するゲル化剤または濃稠化剤の割合は、チューブから歯ブラシに絞り出すことができ、該ブラシの毛の間から落ちず、歯ブラシの毛の上に実質上その形を維持する、押し出すことができ、形を保持する製品を形成するのに十分な割合である。ほとんど全ての場合、10%を超えてゲル化剤を使用する必要はなく、大部分の場合0.5~10%で十分であり、好ましい範囲（特にナトリウムカルボキシメチルセルロースに適用できる）は0.5~1.5%である。

歯磨の液体賦形剤は、ゲル化剤などの他の成分と共に、折りたためるチューブ（例えばアルミニウムチューブまたは鉛チューブ）から押し出され

特開 昭49-453(9)
状カルボキシビニル重合体（例えば登録商標

Carbopal 934、940で販売されているもの）、珪藻土、ベントナイトその他の天然粘土（これらはまた充てり剤として働く）、蛋白質含有材料（動物性か植物性）、および合成無機粘土、例えば登録商標 Laponite CP および SP で販売されている珪酸塩粘土がある。エーロゲル、Sylold 244 および 266、エーロシル、Cab-O-Sils として販売されている発熱性シリカのような特定のコロイドシリカをまたその濃稠化またはゲル化特性により使用できる。もちろん、歯磨の他の成分とともに、その混合物として使用して製品中に特に望ましい特性を与えることができる。一般に、用いるゲル化剤は水またはアルカノールと、特に多価アルコール、例えばグリセロールおよびソルビ

トールとゲルを構成する。通常該ゲルは少なくとも幾らかの水の存在で形成される。したがって、さらに液体賦形剤を加えることによりデンタルクリームは希薄となり、逆に、さらに固体（特にゲル化剤）を加えることにより製品は濃稠になる。大部分の歯磨において液体部分は水、グリセリンおよびソルビトールからなり、ソルビトールは通常水溶液、または様々な適当な混合物の形で添加される。この明細書において賦形剤は水とは区別して考えられる。グリセロールおよびソルビトールとの混合物を使用することが好ましいが、他の適当な賦形剤もまた上記多価アルコールと共に、またはそれらのかわりに存在できる。したがって、生理学的に許容されるものであり、かつ見た目に澄明な歯磨の製造の場合は望ましい屈折率を持つ

製品を製造するという条件付でプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、マンニトールおよびポリプロピレングリコールを使用できる。通常、賦形剤の割合はチューブより押し出されるものの物理特性によつて決定される。しかし通常約10~90%の賦形剤が使用され、10~35%が不透明歯磨の製造に対する典型的範囲であり、40~90%が透明なデンタル調製物の製造に有用である。好ましい範囲は不透明歯磨の場合多価アルコール/5~30%、透明な製品で50~75%である。不透明な製品の場合、グリセロールとソルビトールが共に存在するならばその比は0.3:1から10:1であることが好ましく、透明な製品では1:5から5:1、さらに好ましくは1:3から1:1である。

カプセル入り付香材料は通常歯磨製品の少量部であり、好ましくは0.1ないしは0.5から10%であるだろう。カプセル入り粒子の大量部、好ましくは60~99%は付香材料であるが、特に該材料に対する希釈剤または担体を使用する時は10%もの少量部を使用する。

最つとも好ましい具体例において、カプセル入り付香材料の割合は70~90%であろう。担体または希釈剤を用いる場合は、実際にカプセル充填する量の通常1~10倍に達する。もちろん、添加剤その他の材料の割合を最善の結果が得られるよう調節することができ、通常カプセル中の付香材料の重量の0.2から5倍であるだろう。歯磨中カプセルの外側の付香材料の割合は通常製品全体の0.1~2%、好ましくは0.5~1.5%である。

特開 昭49-453(10)
製品中の水分含量は、ソルビトール溶液とともに存在する遊離水、合成洗淨剤その他の成分中に存在する遊離水を含めると、不透明製品の方が透明な製品よりも大きい。したがつて、不透明歯磨の場合水分含量は5~35%になりうるが、通常約8~30%、好ましくは20~30%である。透明な歯磨については、この範囲は0~30%となりうるが、通常10~20%であり、普通約15~20%である。使用する水は好ましくは脱イオン水であり、通常紫外線を照射して製品の滅菌を確実にする。重要と考えるならば、同様な方法で混合ガス抜きまたは他の方法で処理する一方製品全体に紫外線照射して、細菌数を減少させることができる。この発明に従がい利用される光沢剤は通常水不溶性である。

通常、カプセル入りの形にすれば、歯磨全体に均一に分散した時よりも多くの付香材料を使用できる。しかし使用中カプセルが破れるか溶けた時、香料の放出が爆発的に発生した香りとして使用者に非常に明白であり、しかもバックグラウンドの香りにより圧倒されることのないようバックグラウンドの付香材料はマイルドであることが望ましい。同様な効果は香りのかわりに色について得ることができる。口内は実質上水性環境なので使用する香料は通常水溶性、水乳化性または水分散性である。カプセル形成材料、そしてしばしば歯磨基剤はしたがつて香料によつて実質上浸透されないようなものを選択する。しかし、場合によつては着色剤その他の添加物をコントロールしながらわざと浸透させることができる。「実質上浸透さ

れない」とは意図した使用の時までは付香材料の80%以上、好ましくは90%以上がマイクロカプセル中に残っていることを意味する。

この発明の歯磨または口洗淨用製品を作ることにはカプセルが製造されさえすれば比較的簡単な事である。カプセルの様々な製造方法は他にすでに記載されており、これらのどれでも適用できる。しかし水溶性付香材料を用いる時、カプセル壁の浸出を制限するためにはカプセル充填する前に該材料を該材料より親油性な基剤と混合することが望ましい。

カプセル入り香料その他の材料を製造後は、製造工程の適当な時点でそれらを歯磨の残りとは混合して混入することは簡単なことである。大部分の場合、製造中に空気その他のガスが歯磨から除去

り製品の外観および特性を改善するのを助けるからであり、特に、澄明なゲル型の場合はそうである。

混合中に歯磨を上昇させる温度は30~60℃好ましくは40~50℃であり、混合時間は30秒から10分である。香料入りカプセルを組成物の残りとは混合する時の歯磨混合物の粘度は正常な室温条件時の通常70%未満であり、好ましくは50%未満である。混合中の見掛け粘度域は100~100,000 cpであるが、重要な事は歯磨の粘度をわざと減じ、混合操作中カプセルが破壊されることなく、カプセル入り香料が容易に混合されるように促進しなかつた場合よりもした場合の方が見掛け粘度域が小さいという事である。もちろんカプセル形成外皮材料を破壊することのないよう

され、このガス抜きは加熱によりしばしば補助される。このような操作においては混合成分が容易にカプセル壁を破ることのないよう歯磨の粘度を減ずる。したがって香料入りカプセルは通常混合操作の終り近く、即ち、通常空気その他のガスを歯磨から抜き温度を上げた後、歯磨の粘度が下がった時に加えられる。それから混合完了後温度を約室温に下げ、通常その後歯磨を該歯磨を分配するチューブその他の容器中に充填する。この発明の好ましい具体例において、カプセル入り香料は他の歯磨成分との混合に先立ちガス抜きされ、かかるガス抜きは通常30秒から5分をかけ、約1~260 mmHgの絶対圧で行なわれる。香料入りカプセルのガス抜きは本質的に役に立つ。というのは吸着した空気の除去を容易にし、それによ

カプセルを砕かず、低い十分な速度および、大きい十分なカプセルを保持するすき間で操作する混合手段が用いられるだろう。

この混合方法により得られる利益は意義がある。なぜなら結果として最終製品中に、他の場合よりも多量のカプセル入り香料が配合できるからである。したがって歯磨の使用でカプセルが破れた時の香りの爆発的の発生またはシグナルは結果としてはるかに香しくかつ強力なシグナルの放出となるだろう。ついでながら甘味料をここに述べた香料の一部として意図している。様々な通常非相容性材料を歯磨中カプセル充填した時はカプセル壁をそつくりそのまま維持すれば、該歯磨マトリックス中に起こる望ましくない反応を妨げる。さらに、様々な厚さのカプセル材料を使用する時は、

低粘度における混合によりこれらのうちの最つとも薄いものが早めに破れることを防げられる。この発明のもう一つの利点は、歯磨をチューブから絞り出す時、表面のカプセルがチューブの首の内壁との剪断接触により破れるので新鮮な香りが放出され、使用時に付香材料の新鮮かつこころよい芳香を発するということである。

以下の実施例はこの発明を例示するものであり限定するものではない。全ての部は重量部であり全ての温度は℃である。

実施例 1.

スベアミント付香材料を(1)塩化ポリビニル；(2)ポリエチレン；(3)フェノールホルムアルデヒド；(4)パラフィン；(5)カロブیینガム；(6)セラック；および(7)硬化ゼラチンを含む様々なカプセル

カプセル充填前に、マイクロカプセルに充填する様々な主成分の25%をパラフィンろうと混合した。

マイクロカプセル製造後、5分間真空(40 mmHg 絶対圧)としてガス抜きを行ない、それから次の処方のデンタルクリームと混合して、記載の通り製造した。

	部(重量)
グリセリン(99%, C.P.)	7.0
ソルビール(70% 水溶液)	12.0
溶性サツカリ	0.1
防腐剤	0.5
ゲル化剤(ナトリウムカルボキシメチルセルロース)	1.0
水(紫外線照射した水道水)	19.0
ピロリン酸テトラナトリウム	0.5
水(紫外線照射した水道水)	1.2
リン酸二カルシウム SM (Albright & Wilson 製)	38.0
炭酸カルシウム(沈降、密度の高い)	10.0
N-ラウロイルサルコシナトリウム溶液 (25% 水溶液)	9.5
スベアミント香料(スベアミントの精油)	0.3

形成用材料からなり、実質上スベアミント不浸透性の外皮または被覆中に充填した。このマイクロカプセルは50ミクロンから1mmにわたって分散しているサイズを持ち、該分散は十分正常であつた。他の場合、粒子サイズが500~800ミクロンとなるよう分散を調節した。カプセル壁の厚さは1~100ミクロンのものを取りそろえ、平均は約50ミクロンであつた。マイクロカプセル中のスベアミント付香材料の割合は約30%であり、スベアミントとともに約10%の甘味料(溶性サツカリ)、水溶性タイプの緑色着色剤(F.D. & C. グリーン)2%、10%の水溶性のフツリン酸塩のナトリウム塩が存在した。上記パーセンテージは全てスベアミントに対する割合である。香りおよび色の浸出性を最小にしようとする場合は

賦形剤の溶液を作り、カプセル入り香料を製造するため前記の真空状態とし、香料の混合物、防腐剤、およびゲル化剤を紫外線照射した水道水/9部に懸垂し、同一方法でガス抜きした。ついでピロリン酸塩水溶液を1.2部の水道水で製造し、前記水性懸濁液および賦形剤の混合物と混合した。温度を45℃に上げ、この間生成混合物を約40 mmHg 絶対圧で10分にわたりガス抜きした。それから沈降剤と洗浄剤溶液を予備のガス抜き後加えた。温度を約45℃に維持し、粘度が約40,000 cp を越えないよう注意しながら、かつミキサー(Dopp)のすき間がマイクロカプセルが破れないようなものであることを確かめながら2.5部のカプセル入り付香材料(および他の成分)を混入した。約10分の混合後、高温を適用しかつ維持し

歯磨剤製物を完成させ、常法でチューブに詰めた。このチューブを貯蔵室にそれから送り室温に冷却し、この温度で製品の粘度は約 100,000 cP に上昇した。

製品を分析したらグリセリン 8%、ソルビトール 84%、N-ラウロイルザルコシナトリウム 2%、水分 3.5% およびアルコール不溶物 4.8% を含んでいた。見掛け比重は約 1.52、 ρ は約 7.7 だった。

使用に際し、製品をチューブから絞り出し、歯ブラシ上に置いた時、明らかにマイクロカプセルの幾つかの破砕から生ずる特色ある新鮮なスベアミント芳香が発生した。また使用時マイクロカプセルからスベアミント香料が放出され、同様に歯ブラシ、歯および口との接触により着色料が放出され

は小量で用いられるのでカプセルの使用は無害である。

上に報告した実験の後に行なつた他の実験で、混合中にカプセルの破砕を防げる特別の努力をしなかつた時は、歯磨剤の使用中的カプセルからの香料の放出効果は顕著に減少した。しかしこれら方法に従う時および様々な香料及び香料混合物を使用する時、例えば比較的厚壁のカプセルに充填したスベアミントまたはペパーミント、及び比較的薄壁のカプセルに充填したチェリー付香材料（両者の比は約 50 : 50 である）を使用した時両者の香りははつきりと区別され発生し、ブラッシングの初期にチェリーの香りが、その後スベアミントまたはペパーミントの香りが放出されブラッシング操作の終りを示す。

特開 昭 49-453(13)
製品の香りと色の両方を強める。着色料の幾つか

は、その小量部が貯蔵中にカプセル壁を通じて浸出し、わずかに製品を着色するが、破砕したマイクロカプセルに起因する着色および使用者が歯磨剤をこすることによりカプセル壁を破砕する時生ずる香りの増加が、爆発的に発生する香りおよび色として十分顕著であり、使用者にブラッシングが十分であり終つた時を風味および外観により示す。

処方の変異において、この明細書に記載した様々なカプセル充填用材料を基本処方と使い、同一の結果が認められた。カプセルは好ましくないサイズでなく、かつ歯磨剤の使用で感知されるようなものでないよう十分小さい。歯磨剤のみ込むものではないし、またカプセル形成材料

他の実験で証明なゲル歯磨剤中にカプセルを懸垂させ（着色材料が目に見える）、該証明ゲルに特有な着色外観を与えた。光沢剤を懸垂した証明ゲルを使用するかわりに、カプセルをまた濃厚液体洗浄剤（ラウリル硫酸ナトリウムとナトリウムカルボキシメチルセルロースに基づくものであり、洗浄操作が完了するまで着色材料および付香材料を放出するのに役立つ）中に懸垂した。

他の実験で、カプセル中の香料をユーカリ油、アネトール、メントールおよびカルボンに変え、該割合を 0.5~5% の範囲にわたり変えて同様な結果を得た。しかし一般的には用いる付香材料の全量は約 0.5~2% で最良の風味効果が得られた。

実施例 2

	部 (重量)
グリセリン (99.5% c.p.)	17.0
オキシエチルセルローズ	1.0
溶性サツカリ	0.2
脱イオン水 (紫外線照射済)	14.5
含水アルミナ (直径2~20ミクロン)	55.0
N-ラウリルサルコシナトリウム	2.0
グリセリン (99.5% c.p.)	2.9
脱イオン水 (紫外線照射済)	4.6
デンタルクリーム用付香料 (精油、甘味料、エステル)	0.4

上記不透明デンタルクリームを実施例1の方法により製造した。カプセル入り香料の基剤に混入する前に処方様の様々な成分を真空中ガス抜きし、ついで加熱し約50℃とした。オキシエチルセルローズをグリセリン中に溶解または分散し実施例1の方法により真空を適用した。

た。用いたカプセルの割合は1、2、および5%であり、該香料は全カプセル重量の約30%の割合であつた。上記割合の下級部分を使用した場合は、上級部分の使用により得られる程良好な一連の香りの発生は得られなかつた。しかし5%での使用は人によつては香りが余りに強すぎるだろう。

実際に使用する場合は、香りの放出およびこれにつづく放出の停止を利用して、歯が十分ブラッシングされた時を示すことができる。これには通常約1~2分かかる。

実施例 3.

実施例2の方法により、下記処方を用い透明なゲル歯磨を作つた。

特開 昭49-453(14)
同時にサツカリンの水溶液を脱イオン水で作る、

ついでガス抜きし、そしてガス抜きした含水アルミナをグリセリン、オキシエチルセルローズ、サツカリンおよび水の混合物と混合した。それから温度を上げ水、グリセリン、N-ラウリルサルコシンの前記混合物 (約46:29:20) の割合を前記方法によりガス抜きして、上記混合物中に混入した。通常のデンタルクリーム製造装置を使用した。

上記基材を製造後、カプセルを破裂させることのないよう注意しながら、高温でハードセラチンおよび/またはフェノールホルムアミド樹脂 (直径が約500~800ミクロンの粒子サイズを持ち、該壁の厚さは約50~150ミクロンである) 中に充填したペパーミント香料を歯磨中に混入し

	部 (重量)
ソルビトール (70%水溶液)	44.7
ラポナイト (Laponite) CP (ラポデ Laporte)	2.0
着色用溶液	0.1
合成グリセリン (99.3%)	17.0
脱イオン水	3.0
ケイ酸アルミニウムナトリウム AS-8 (Degussa 製)	16.0
シロイド (Sylold) 244 (濃稠化剤)	5.0
香料 (シンナモン)	0.4
合成グリセリン (99.3%)	8.0
N-ラウリルサルコシナトリウム	2.0
および/またはラウリル硫酸ナトリウム	
溶性サツカリ	0.15

上記処方の様々な成分を混合し、実施例1、2に記載された方法で真空処理及び加熱処理にかけその後カプセル入り付香料を添加した。添加されたカプセル入り付香料の割合は約3%であり

そのうち約 5% は市販歯磨に通常使用される活性付香材料だつた。カプセル形成材料は実施例 1 に記述した物を使用した。

生成した製品は優れた透明度と風味を有し、香料入りミクロカプセルは、F. D. & C. レッドなどの着色材料を香料の約 10% の量で含有していたので製品に特色ある外観を与えた。製品の比重は約 1.37、 μ は約 8 だつた。使用中放出される香りの発生はその発生が止むまでブラッシングを続けるべきことを示し、発生停止まで約 1 分から 1 分半かかつた。残つたカプセルは歯磨の使用により全く触知されず、またいとわれるものではないことがわかつた。

この発明はその様々な実施例について記述されてきたが該実施例および前に与えた例示はこの発

特開 昭 49-453(15)
明を限定するものでないことは明らかである。なぜなら当業者はこの発明の概念を離れることなくに代替物および等価物を使用できるからである。

特許出願人 ゴルゲート・パーモリブ・カンパニー
代 理 人 弁 理 士 湯 淺 恭 三
代 理 人 弁 理 士 池 永 光 弥

6. 添付書類の目録

- | | |
|---------------|-------|
| (1) 委任状及訳文 | 各 1 通 |
| (2) 優先権証明書及訳文 | 各 1 通 |
| (3) 明 細 書 | 1 通 |

7. 前記以外の代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号
 新大手町ビル 206 号室
氏 名 (6355) 弁理士 池 永 光 弥